

B-1

Chlorosulphonyl isocyanate continuous prodn. - comprises reacting cyanogen chloride and sulphur trioxide in liq. prod. using heat of reaction for distn.

Patent Assignee: LONZA AG

Inventors: CHUCK R; CIESLEWSKI T; GALLI M P; GROSS M

Patent Family (1 patent, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
CH 680292	A	19920731	CH 19903195	A	19901004	199234	B

Priority Application Number (Number Kind Date): CH 19903195 A 19901004

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
CH 680292	A	DE	5	1	

Alerting Abstract: CH A

Continuous prodn. of chlorosulphonyl isocyanate (I) by reacting ClCN and SO₃ at 30-160 deg.C comprises (1) Gaseous SO₃ and gaseous ClCN in (1.1-1.7):1 molar ratio are passed into a reaction zone filled with liq. contg. (I) at 30-160 deg.C and allowed to react. (2) The heat of reaction is used for operating the distn. column. (3) The vapour leaving the top of the distn. column is cooled to a temp. below 110 deg.C and condensed in a first cooling zone. (4) The resultant crude (I) is partly recycled to the crude (I) column and partly passed to a second distn. column. (5) (I) is taken from the second distn. column between the ascending and descending zones and allowed to condense to pure (I) in a cooling zone.

The SO₃:ClCN molar ratio is (1.3-1.5):1. Reaction is carried out under inert gas up to a gauge pressure of 0.5 bar. The vapour leaving the second distn. column is cooled to 60-100 deg.C and partly condensed in a cooling zone and the condensate is used as reflux in the second column. The uncondensed vapour from this and also from the first cooling zone is then liquefied by cooling below 50 deg.C in another cooling zone and the condensate is recycled to the reaction zone.

Appts. includes a ClCN vapouriser connected to a vessel contg. desiccant and then to a (I) generator and an oleum distn. column connected to the generator; a crude (I) cooler; a pure (I) still, column and cooler; additional coolers; fraction distributors; N₂ supply pipe with pressure retaining valves; and the required pipework.

ADVANTAGE - The process is suitable for the continuous large-scale mfr. of (I)

International Classification (Main): C07C-311/65 **(Additional/Secondary):** B01J-012/00

Original Publication Data by Authority

Switzerland

Publication Number: CH 680292 A (Update 199234 B)
Publication Date: 19920731
Assignee: LONZA AG (LONZ)
Inventor: CIESLEWSKI T CHUCK R GROSS M GALLI M P
Language: DE (5 pages, 1 drawings)
Application: CH 19903195 A 19901004 (Local application)
Original IPC: C07C-311/65(A) B01J-12/00(B)
Current IPC: C07C-311/65(A) B01J-12/00(B)

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 6040506



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5



②1 Gesuchsnummer: 3195/90

⑦3 Inhaber:
Lonza AG, Gampel/Wallis, Geschäftsleitung, Basel

②2 Anmeldungsdatum: 04.10.1990

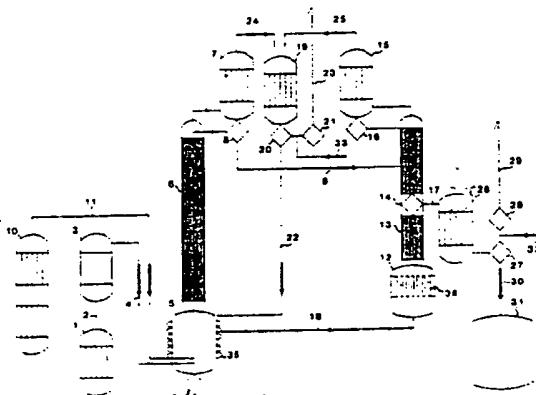
②4 Patent erteilt: 31.07.1992

⑦2 Erfinder:
Cieslewski, Tomasz, Visp
Chuck, Roderick, Dr., Glis
Gross, Max, Biberist
Galli, Marco Paolo, Dr., Cinisello Balsamo (Milano)
(IT)

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1992

⑤4 Verfahren und Anlage zur kontinuierlichen Herstellung von Chlorsulfonylisocyanat.

⑤7 Beschrieben wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylisocyanat durch Umsetzung von gasförmigem Schwefeltrioxid und gasförmigem Chlorscyan in einem Molverhältnis von 1,1 bis 1,7 : 1 bei Temperaturen von 30 bis 160 °C. Schwefeltrioxid und Chlorscyan werden in die mit CSI-haltige Flüssigkeit gefüllte Reaktionszone eingeleitet und reagieren miteinander. Die dabei entstehende Reaktionswärme wird zum Betreiben der Destillationskolonne ausgenützt. Die oben aus der Destillationskolonne austretenden Dämpfe werden in einer nachgeschalteten ersten Kühlzone auf eine Temperatur von unter 110 °C abgekühlt und kondensiert. Dabei resultiert Roh-CSI, das zum Teil als Rücklauf in die Roh-CSI-Kolonne zurückgeführt wird, der andere Teil wird in eine zweite Destillationszone zurückgeführt. Das CSI aus der zweiten Destillationszone wird zwischen Auftriebszone und Abtriebszone entnommen und das reine CSI wird in einer Kühlzone auskondensiert.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlorsulfonylisocyanat, das im folgenden mit CSI abgekürzt wird, durch Umsetzung von Schwefeltrioxid und Chlorcyan (CICN) in einem Molverhältnis von 1,1 bis 1,7:1 bei Temperaturen von 30 bis 160°C sowie eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Aus der EP-A 0 294 613 ist bekannt, Chlorsulfonylisocyanat durch Umsetzung von Chlorcyan und Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:1 bei Temperaturen von 100 bis 200°C herzustellen. In diesem Verfahren wird gasförmiges Chlorcyan und Schwefeltrioxid in die Gasphase einer mit chlorsulfonylisocyanathaltiger Flüssigkeit gefüllten Reaktionszone eingeleitet und die aus der Reaktionszone abströmende Gasphase wird fraktioniert destilliert. Das dabei resultierende Roh-CSI wird dann in den Sumpf einer zweiten Destillationskolonne eingeleitet, fraktioniert destilliert, wobei nach Abkühlen der aus der Destillationszone absorbierenden Gasphase flüssiges Chlorsulfonylisocyanat anfällt. Sowohl die Umsetzung der Reaktanden als auch die Destillationen werden unter Normaldruck und unter normalen Luftsauerstoffbedingungen durchgeführt.

Nachteile dieses Verfahrens sind:

1. Bei einem Molverhältnis von 1:1, ist die Bildung von Nebenprodukten aus Parallelreaktionen, wie die Bildung von Pyrosulfurylchloridisocyanat (PSI), 2,6-Dichlor-1,4,3,5-oxathiadiazin-4,4-dioxid (DOD) begünstigt und die Handhabung des Prozesses erschwert.

2. Die Umsetzung von Chlorcyan und Schwefeltrioxid in der Gasphase führt, unter den Reaktionsbedingungen, zu einem schwer zersetzbaren, leicht sublimierenden, festen Nebenprodukt (2,6-Dichlor-1,4,3,5-oxathiadiazin-4,4-dioxid) welches die Destillationskolonnen verstopft.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, die Nachteile aus dem bekannten Verfahren auszuschalten und ein grosstechnisches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlorsulfonylisocyanat aus Chlorcyan und Schwefeltrioxid, sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zu entwickeln.

Die Aufgabe konnte erfindungsgemäß mit einem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 und mit einer Anlage gemäß Patentanspruch 7 erreicht werden.

Gasförmiges Schwefeltrioxid und gasförmiges Chlorcyan werden in einem Molverhältnis von 1,1 bis 1,7:1, vorzugsweise von 1,3 bis 1,5:1, in die mit chlorsulfonylisocyanathaltiger, bei Temperaturen zwischen 30 und 160°C gehaltene, Flüssigkeit gefüllte Roh-CSI-Kolonne (6) eingeleitet.

Die dabei entstehende Reaktionswärme wird zum Betreiben der Destillationskolonne ausgenutzt. Die oben aus der Roh-CSI-Kolonne (6) austretenden Dämpfe werden dann in einer nachgeschalteten ersten Kühlzone auf eine Temperatur unter 110°C abgekühlt, vorzugsweise auf eine Temperatur von unter 95°C, und kondensiert. Das dabei resultierende

Roh-CSI wird zum Teil als Rücklauf in die Roh-CSI-Kolonne (6) zurückgeführt, während der andere Teil in die Auftriebszone einer nachgeschalteten zweiten Destillationskolonne überführt wird und zwischen Auftriebszone und Abtriebszone destilliert wird. Das dabei abströmende gasförmige Chlorsulfonylisocyanat wird dann zwischen der Auftriebszone und Abtriebszone entnommen und in einer Kühlzone auskondensiert. Das ganze Verfahren wird unter Inertgas durchgeführt, vorzugsweise unter leichtem N₂-Druck bis zu 0,5 bar Überdruck.

Die aus der zweiten Destillationskolonne austretenden Dämpfe werden in einer nachgeschalteten Kühlzone auf Temperaturen von 60 bis 100°C abgekühlt, vorzugsweise auf Temperaturen von 85 bis 100°C, und teilweise kondensiert, wobei das Kondensat als Rückfluss in die zweite Destillationskolonne zurückgeführt wird.

Die nicht kondensierten Dämpfe aus der nachgeschalteten Kühlzone der zweiten Destillationskolonne werden in einer weiteren nachgeschalteten Kühlzone unter 50°C weiter verflüssigt, vorzugsweise zwischen 35 und 50°C, und das Kondensat in die Reaktionszone eingeleitet.

Die nicht kondensierten Dämpfe aus der ersten nachgeschalteten Kühlzone werden ebenso in einer weiteren nachgeschalteten Kühlzone unter 50°C, vorzugsweise zwischen 35 und 50°C, verflüssigt und das Kondensat in die Reaktionszone eingeleitet.

Die Gase, die selbst unter diesen Bedingungen nicht kondensieren, verlassen vorzugsweise das System.

Die CSI-haltige Flüssigkeit aus dem unteren Teil der zweiten Destillationskolonne kann in die Reaktionszone zurückgeführt werden. Die CSI-haltigen Nebenprodukte der Reaktionszone können über ein Austragsystem zur Entsorgung abfließen.

Vorzugsweise wird das gasförmige Schwefeltrioxid aus einer Oleum-Destillationszone in die Reaktionszone eingeleitet. Das gasförmige Chlorcyan wird aus einem Chlorcyan-Verdampfer, vorzugsweise durch ein Trocknungsmittel-Bett, zweckmäßig durch ein Molekularsiebtrockner, in die Reaktionszone eingeleitet.

Die Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ebenfalls Bestandteil der Erfindung und besteht aus einem Trocknungsmittel-Behälter 3, einem CSI-Generator 5, einer Roh-CSI-Kolonne 6, einem Fraktionsteiler 8, und dem Roh-CSI-Kühler 7, wobei der Trocknungsmittel-Behälter 3 einerseits über eine erste Leitung 2 mit dem CICN-Verdampfer 1 verbunden und andererseits über eine zweite Leitung 4 zum CSI-Generator 5 unter dem Flüssigkeitsniveau geführt ist und wobei auf dem CSI-Generator 5 die Roh-CSI-Kolonne 6, der Reaktionsteiler 8 und der Roh-CSI-Kühler 7 aufgesetzt sind; eine Oleum-Destillationszone 10 wobei der obere Bereich der Oleum-Destillationszone 10 mit dem CSI-Generator 5 über eine dritte Leitung 11 verbunden ist; eine Rein-CSI-Destillationsblase 12, eine Rein-CSI-Kolonne 13, einen unteren Rein-CSI-Fraktionsteiler 14, einen oberen Fraktionsteiler 16 und einen Kühler 15, wobei auf die Destillationsblase 12, die Rein-CSI-Kolonne 13, die beiden Fraktionssteiler 14, 16, und der Kühler 15, aufgesetzt sind und

wobei der obere Bereich der Rein-CSI-Kolonne 13 mit dem Fraktionsteiler 8 über eine vierte Leitung 9 verbunden ist und wobei eine fünfte Leitung 18 die Rein-CSI-Destillationsblase 12 mit dem CSI-Generator 5 verbindet und wobei der untere Rein-CSI-Fraktionsteiler 14 unterhalb der Einlaufleitung 9 angebracht ist und wobei vom Fraktionsteiler 14 eine Produktleitung 17 abgeht; einen Kühler 19, einen Fraktionsteiler 20 und ein Druckhalteventil 21 wobei der obere Bereich des Kühlers 19 über eine sechste Leitung 24 mit dem oberen Bereich des Roh-CSI-Kühlers 7 und über eine siebte Leitung 25 mit dem oberen Bereich des Kühlers 15 verbunden ist und wobei der Kühler 19, der vierte Fraktionsteiler 20 und das erste Druckhalteventil 21 strömungsmässig miteinander verbunden sind und wobei der vierte Fraktionsteiler 20 mit dem CSI-Generator 5 über eine achte Leitung 22 verbunden ist und wobei aus dem Druckhalteventil 21 eine Abgasleitung 23 abgeht und wobei zwischen den Fraktionsteiler 20 und dem Druckhalteventil 21 eine N₂-Leitung 33 eingebaut ist; einen Rein-CSI-Kühler 26, einen Fraktionsteiler 27, ein Druckhalteventil 28 und einen Produktbehälter 31 wobei der Rein-CSI-Kühler 26, der fünfte Fraktionsteiler 27 und das Druckhalteventil 28 strömungsmässig miteinander verbunden sind und wobei der obere Bereich des Rein-CSI-Kühlers 26 mit der Rein-CSI-Kolonne 13 über die neunte Leitung 17 verbunden sind und wobei vom fünften Fraktionsteiler 27 die zehnte Leitung 30 zum Produktbehälter 31 führt und wobei aus dem zweiten Druckhalteventil 28 eine Abgasleitung 29 abgeht und wobei zwischen dem Fraktionsteiler 27 und dem Druckhalteventil 28 eine N₂-Leitung 32 eingebaut ist. Der CSI-Generator 5 weist zweckmässig an seinem unteren Ende eine Austragsvorrichtung 34 auf und ist zweckmässig von einem Heizmantel 35 umgeben. Die Rein-CSI-Destillationsblase 12 ist zweckmässig mit einem Heizregister 36 ausgerüstet.

Beispiel

Aus dem CICN-Verdampfer (1) strömten über die erste Leitung (2) ca. 12,5 kg/h gasförmiges Chlorcyan über den Trocknungsmittelbehälter (Molekularsiebtrockner) (3) durch und wurden durch die zweite Leitung (4) direkt unter die Flüssigkeitsspiegel in den CSI-Generator (5) eingeleitet. Über eine dritte Leitung (11) wurde 17,9 bis 24,4 kg/h des ebenfalls gasförmigen SO₃ aus der Oleumdestillationskolonne (10) in den CSI-Generator hineingeleitet.

In dem CSI-Generator (5) befanden sich etwa 150 l einer hauptsächlich aus Chlorsulfonylisocyanat bestehenden Flüssigkeit, welche durch die von Wärmeträgeröl durchströmte Heizschlange (35) auf einer Temperatur von 120 bis 160°C gehalten wurde. Am Kopf der Roh-CSI-Kolonne (6) betrug die Temperatur der Gasphase zwischen 90 und 110°C; die Dämpfe wurden im Roh-CSI-Kühler (7) bei Temperaturen von über 35°C teilweise kondensiert. Das Kondensat gelangte über den ersten Fraktionsteiler (8) und über die vierte Leitung (9) in die Rein-CSI-Kolonne (13) oberhalb des zweiten Fraktionsteilers (14).

Die Rein-CSI-Destillationsblase (12) wurde mit

Hilfe eines Heizregisters so erwärmt, dass die in ihr enthaltene flüssige Phase eine Temperatur von 110 bis 130°C aufwies. Die Temperatur der Dampfphase am Kopf der Rein-CSI-Kolonne (13) betrug 85 bis 100°C; die Dämpfe wurden im Rein-CSI-Kühler (15) kondensiert. Das Kondensat gelangte als Rücklauf über den dritten Fraktionsteiler (16) in die Kolonne zurück.

Aus dem zweiten Fraktionsteiler (14) über die Rein-CSI-Leitung (17) entnommenen Dämpfe wurden in den Kühler (26) auskondensiert. Über den fünften Fraktionsteiler (27) und über die Leitung (30) floss das Rein-CSI in den Produktbehälter (31) mit einer Dichte von $d_4^{20} = 1,626 \text{ kg/m}^3$ ab.

Die restlichen Dämpfe aus dem Roh-CSI-Kühler (7) strömten über die Leitung (24) und aus dem Rein-CSI-Kühler (15) über die Leitung (25) in den Kühler (19); wobei die Kühltemperatur von 35 bis 50°C gehalten wurde.

Das Kondensat gelangte über den vierten Fraktionsteiler (20) und die Leitung (22) in den CSI-Generator (5).

Die restlichen nicht kondensierbaren Gase verließen das System über die Inertgassperre (Druckhalteventil) (21) und die Leitung (23).

Das Verfahren wurde unter N₂-Druck bis zu 0,5 bar Überdruck durchgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlorsulfonylisocyanat durch Umsetzung von Chlorcyan und Schwefeltrioxid bei Temperaturen von 30 bis 160°C, dadurch gekennzeichnet, dass man gasförmiges Schwefeltrioxid und gasförmiges Chlorcyan in einem Molverhältnis von 1, 1 bis 1,7:1 in die mit chlorsulfonylisocyanathaltiger, bei Temperaturen zwischen 30 bis 160°C gehaltene, Flüssigkeit gefüllte Reaktionszone einleitet und reagieren lässt; dass man die dabei entstehende Reaktionswärme zum Betreiben der Destillationskolonne ausnutzt; dass man die oben aus der Destillationskolonne austretenden Dämpfe in einer nachgeschalteten ersten Kühlzone auf eine Temperatur von unter 110°C abkühlt und kondensiert; dass man das dabei resultierende Roh-Chlorsulfonylisocyanat zum Teil als Rücklauf in die Roh-Chlorsulfonylisocyanat-Kolonne zurückführt, den anderen Teil in die Auftriebszone einer nachgeschalteten zweiten Destillationskolonne führt; dass man das Chlorsulfonylisocyanat aus der zweiten Destillationszone zwischen der Auftriebszone und der Abtriebszone entnimmt und in einer Kühlzone das reine Chlorsulfonylisocyanat auskondensieren lässt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man gasförmiges Schwefeltrioxid und gasförmiges Chlorcyan in einem Molverhältnis von 1,3 bis 1,5:1 in die Reaktionszone einleitet.

3. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren unter Inertgas bis zu einem Überdruck von 0,5 bar durchführt.

4. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass man die oben aus der zweiten Destillationskolonne austretenden Dämpfe in einer nachgeschalteten Kühlzone auf Temperaturen von 60 bis 100°C abkühlt und teilweise kondensiert und das Kondensat als Rückfluss in die zweite Destillationskolonne führt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die nicht kondensierten Dämpfe aus der nachgeschalteten Kühlzone in einer weiteren nachgeschalteten Kühlzone unter 50°C weiter verflüssigt und das Kondensat in die Reaktionszone einleitet.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die nicht kondensierten Dämpfe in der ersten nachgeschalteten Kühlzone in einer weiteren nachgeschalteten Kühlzone unter 50°C weiter verflüssigt und das Kondensat in die Reaktionszone einleitet.

7. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch, einen Trocknungsmittel-Behälter (3), einen Chlorsulfonylisocyanat-Generator (5), eine Roh-Chlorsulfonylisocyanat-Kolonne (6), einen Fraktionsteiler (8), und Roh-Chlor-sulfonylisocyanat-Kühler (7), wobei der Trocknungsmittel-Behälter (3) einerseits über eine erste Leitung (2) mit dem ClCN-Verdampfer (1) verbunden und andererseits über eine zweite Leitung (4) zum Chlorsulfonylisocyanat-Generator (5) unter dem Flüssigkeitsniveau geführt ist und wo bei auf dem Chlorsulfonylisocyanat-Generator (5) die Roh-Chlorsulfonylisocyanat-Kolonne (6), der Fraktionsteiler (8) und der Roh-Chlorsulfonylisocyanat-Kühler (7) aufgesetzt sind; eine Oleum-Destillationszone (10) wobei der obere Bereich der Oleum-Destillationszone (10) mit dem Chlorsulfonylisocyanat-Generator (5) über eine dritte Leitung (11) verbunden ist; eine Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Destillationsblase (12), eine Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Kolonne (13), einen unteren Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Fraktionsteiler (14), einen oberen Fraktionsteiler (16) und einen Kühler (15), wobei auf die Destillationsblase (12), die Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Kolonne (13), die beiden Fraktionsteiler (14), (16), und der Kühler (15), aufgesetzt sind und wobei der obere Bereich der Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Kolonne (13) mit dem Fraktionsteiler (8) über eine vierte Leitung (9) verbunden ist und wobei eine fünfte Leitung (18) die Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Destillationsblase (12) mit dem Chlorsulfonylisocyanat-Generator (5) verbindet und wobei der untere Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Fraktionsteiler (14) unterhalb der Einlaufleitung (9) angebracht ist und wobei vom Fraktionsteiler (14) eine Produktleitung (17) abgeht; einen Kühler (19), einen Fraktionsteiler (20) und ein Druckhalteventil (21) wobei der obere Bereich des Kühlers (19) über eine sechste Leitung (24) mit dem oberen Bereich des Roh-Chlorsulfonylisocyanat-Kühlers (7) und über eine siebte Leitung (25) mit dem oberen Bereich des Kühlers (15) verbunden ist und wobei der Kühler (19), der vierte Fraktionsteiler (20) und das erste Druckhalteventil (21) strömungsmässig miteinander verbunden sind und wobei der vierte Fraktionsteiler (20) mit dem Chlorsulfonylisocyanat-Generator (5) über eine achte Leitung (22) ver-

bunden ist und wobei aus dem Druckhalteventil (21) eine Abgasleitung (23) abgeht und wobei zwischen dem Fraktionsteiler (20) und dem Druckhalteventil (21) eine N₂-Leitung (33) eingebaut ist; einen Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Kühler (26), einen Fraktionsteiler (27), ein Druckhalteventil (28) und einen Produktbehälter (31) wobei der Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Kühler (26), der fünfte Fraktionsteiler (27) und das Druckhalteventil (28) strömungsmässig miteinander verbunden sind und wobei der obere Bereich des Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Kühlers (26) mit der Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Kolonne (13) über die neunte Leitung (17) verbunden sind und wobei vom fünften Fraktionsteiler (27) die zehnte Leitung (30) zum Produktebehälter (31) führt und wobei aus dem zweiten Druckhalteventil (28) eine Abgasleitung (29) abgeht und wobei zwischen dem Fraktionsteiler (27) und dem Druckhalteventil (28) eine N₂-Leitung (32) eingebaut ist.

8. Anlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Chlorsulfonylisocyanat-Generator (5) an seinem unteren Ende eine Austragvorrichtung (34) aufweist; dass die Roh-Chlorsulfonylisocyanat-Blase von einem Heizmantel (35) umgeben ist.

9. Anlage nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Rein-Chlorsulfonylisocyanat-Destillationsblase (12) mit einem Heizregister (36) ausgerüstet ist.

30

35

40

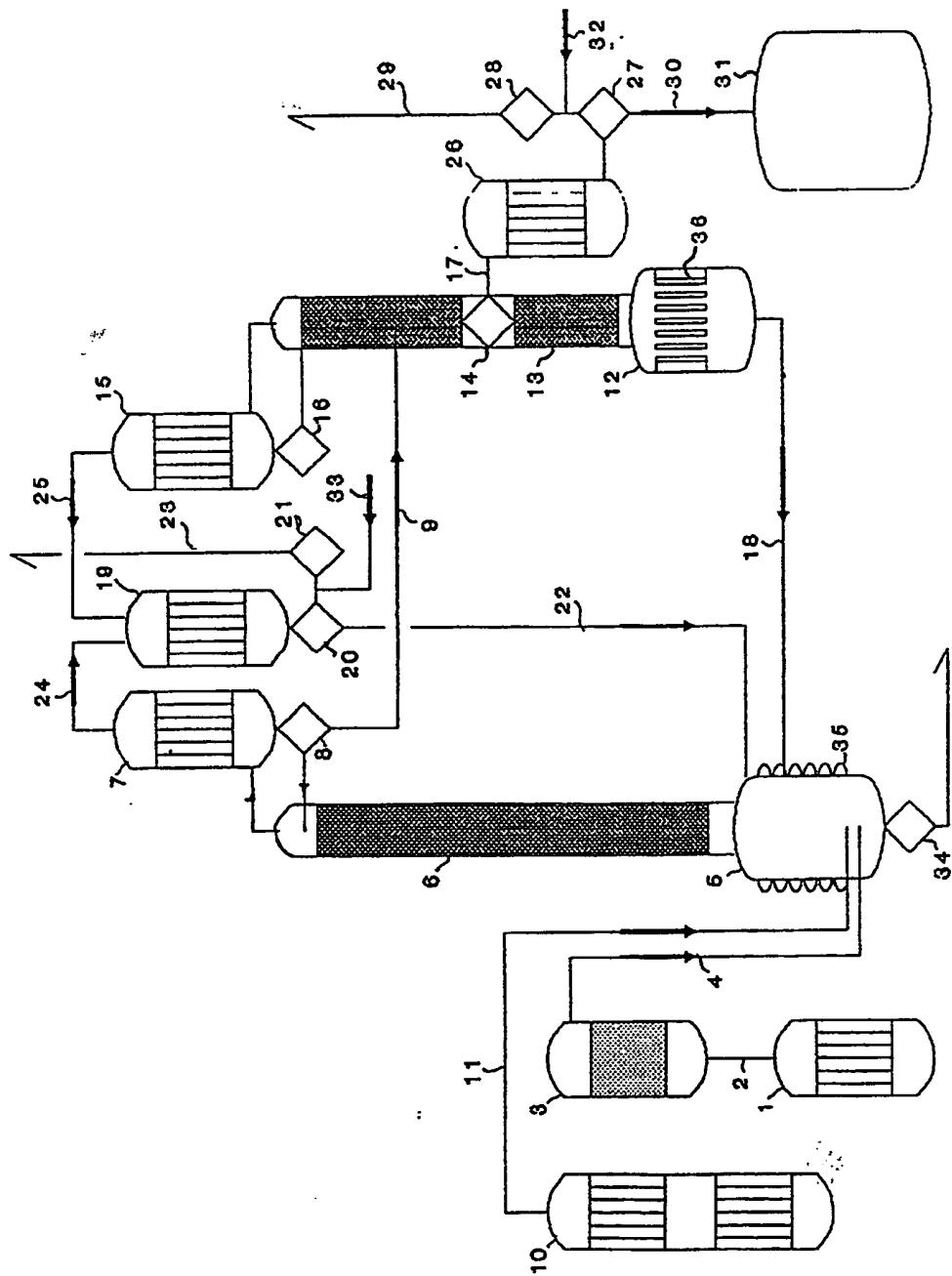
45

50

55

60

65



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.